

D7

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Mai 2002 (16.05.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/38537 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 255/40**,
C07D 319/18, C07F 7/08, G03C 1/815, A61K 7/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/12516

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Oktober 2001 (30.10.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 55 940.9 10. November 2000 (10.11.2000) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HAARMANN & REIMER GMBH** [DE/DE];
37601 Holzminden (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **KOCH, Oskar**
[DE/DE]; Lissabonstr. 36, 37079 Göttingen (DE).
DILK, Erich [DE/DE]; Meiernberg 10, 37603 Holzmin-
den (DE). **LANGNER, Roland** [DE/DE]; Jahnstr. 9,
37639 Bevern (DE). **JOHNCOCK, William** [GB/DE];
Richard-Amtz-Str. 16, 37671 Höxter (DE).

(74) Anwalt: **MANN, Volker**; Bayer Aktiengesellschaft,
51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL INDANYLIDENE COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: NEUE INDANYLIDENVERBINDUNGEN

(57) Abstract: Novel indanylidene compounds can be used as UV-A filters in cosmetic agents for protecting skin and hair as well
as for technical applications.

(57) Zusammenfassung: Neue Indanylidenverbindungen können als UV-A-Filter in kosmetischen Mitteln zum Schutz von Haut
und Haaren und für technische Anwendungen verwendet werden.



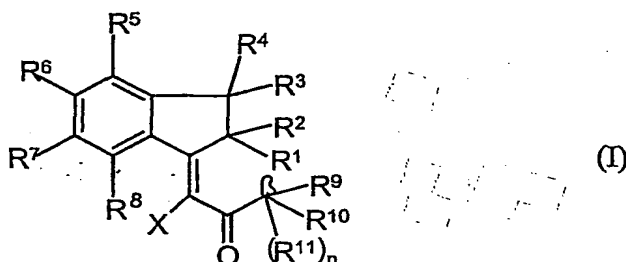
WO 02/38537 A1

Neue Indanylidenverbindungen

Die Erfindung betrifft neue Indanylidenverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als UVA-Filter.

Indanylidenverbindungen, die UV-absorbierende Eigenschaften haben, sind aus der EP-A 823 418 bereits bekannt. Die in der EP-A 823 418 vorgeschriebenen Indanylidenverbindungen haben jedoch eine für die Anwendung zu geringe Photostabilität.

Es wurden neue Indanylidenverbindungen der Formel



worin

R^1 bis R^4 unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, dass auch zwei Substituenten an benachbarten C-Atomen zusammen eine gegebenenfalls substituierte C_1 - C_4 -Alkylengruppe bedeuten können;

weiterhin unabhängig voneinander C_2 - C_{20} -Alkyl, in der mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff, C_3 - C_{20} -Alkenyl, C_3 - C_{20} -Alkinyl oder einer Gruppe S ersetzt sein kann, bedeuten können,

wobei S eine Silan-, eine Oligosiloxan- oder eine Polysiloxan-Gruppe sein kann;

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy, C₅-C₁₀-Cycloalkoxy, Hydroxy, Acetoxy, Acetamino, Carboxy, Carbalkoxy oder Carbamoyl bedeuten,

5 zusätzlich zwei Substituenten von R⁵ bis R⁸ an benachbarten C-Atomen zusammen einen 5-7-gliedrigen Ring bilden können, der bis zu drei Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff enthält, wobei die Ringatome durch exocyclisch doppelt gebundenen Sauerstoff (Ketogruppe) substituiert sein können,

10 weiterhin im Fall von Alkoxy unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Alkyl, in der mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀ Alkynyl oder einer Gruppe S ersetzt sein kann, bedeuten können,

15 wobei S eine Silan-, eine Oligosiloxan- oder eine Polysiloxan-Gruppe sein kann;

X für Cyano, CON(R)₂ oder CO₂R, wobei R für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht;

20

n für 1 oder 0 steht;

R⁹ bis R¹¹ im Fall von n=1 Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten können,

25

zusätzlich zwei Substituenten von R⁹ bis R¹¹ gemeinsam mit dem β-Atom einen 3-7-gliedrigen Ring, der bis zu drei Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff enthalten kann, bilden können,

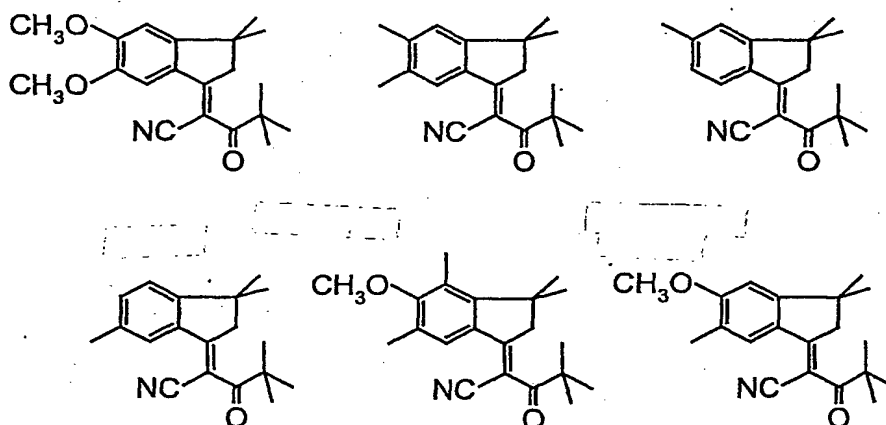
30

weiterhin im Fall von n=0 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem β-Atom einen Aryl oder Heteroaryl-Rest bedeuten,

gefunden.

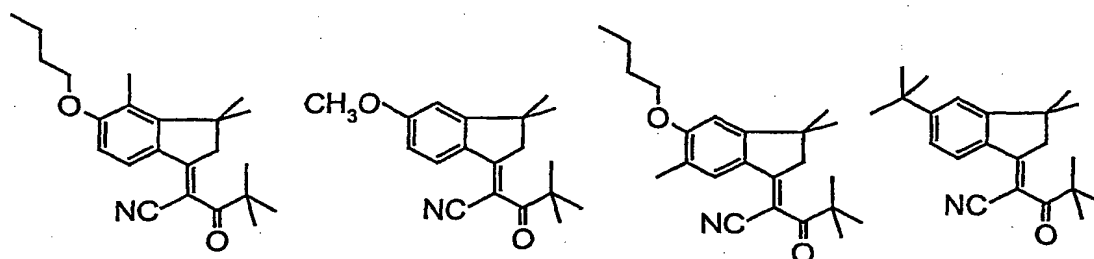
Die neuen Indanylidverbindungen stellen eine überraschende Auswahl unter den aus der EP-A 823 418 bekannten Indanylidverbindungen dar. Sie haben eine deutlich höhere Photostabilität als die in EP-A 823 418 genannten Verbindungen und eine hohe Kompatibilität mit anderen UV-Filtern, wie z.B. p-Methoxyzimtsäure-isooctylester.

Bevorzugt sind Indanylidverbindungen der Formel



Insbesondere bevorzugt sind Indanylidverbindungen der Formel

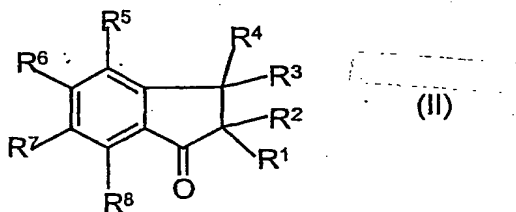
15



Im Einzelnen seien die folgenden bevorzugten Indanylidverbindungen genannt:

2-(5,6-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäure-nitril, 2-(5-Methoxy-3,3,4,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(3,3,5,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5,6-Ethylendioxo-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5-Methoxy-3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-[(5-Methoxy-3,3-dimethyl-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethyl-silyloxy)-disiloxanyl)-propyl)-indanylidene)]-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril und 2-(6-Acetoxy-3,3-dimethyl-5-methoxy-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril.

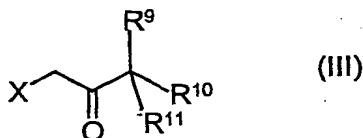
Die erfindungsgemäßen Indanylideneverbindungen können durch (Knoevenagel)-Kondensation von Verbindungen der Formel



wobei

R¹ bis R⁸ die oben genannte Bedeutung haben,

mit Verbindungen der Formel



wobei

R^9 bis R^{11} und X die oben genannte Bedeutung haben,

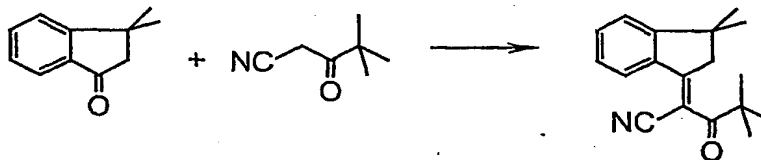
hergestellt werden.

5 Die hierfür verwendeten Indanone können durch Friedel-Crafts-Reaktionen von (substituierten) Acrylsäureestern mit (substituierten) Aromaten oder im Fall von Hydroxysubstituenten durch Fries'sche Umlagerung entsprechender Phenolester hergestellt werden (F.-H. Marquardt, Helv. Chim. Acta 159, 1476 (1965)).

10 Die Herstellung der erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen kann beispielsweise wie folgt durchgeführt werden:

Man kondensiert die o.a. Indanone mit eqimolaren Mengen Pivaloylacetoneitril unter der Katalyse von Ammoniumacetat gemäß den Bedingungen einer Knoevenagel-
15 Kondensation.

Die Herstellung kann durch das folgende Reaktionsschema erläutert werden:



20

Die erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen können als UV-Absorber, z.B. in kosmetischen Mitteln, insbesondere zum Schutz vor akuten (Sonnenbrand) sowie chronischen (frühzeitiger Hautalterung) Hautschäden besonders in Sonnenschutzmitteln, Tagespflegeprodukten und Haarpflegeprodukten, aber auch zur Verbesserung der Lichtbeständigkeit von technischen Produkten, wie Anstrichen, Lacken, Kunststoffe, Textilien, Verpackungsmaterialien und Kautschuken verwendet
25 werden.

Die erfindungsgemäßen Indanylidverbindungen können einzeln oder in Mischung in den entsprechenden Zubereitungen eingesetzt werden; man kann sie auch in Kombination mit UV-Absorbern anderer Substanzklassen oder auch mit diesen in beliebigen Gemischen untereinander einsetzen. Beispielsweise seien die folgenden UV-Absorber genannt:

- p-Aminobenzoessäure
- p-Aminobenzoessäureethylester (25 Mol) ethoxyliert
- p-Dimethylaminobenzoessäure-2-ethylhexylester
- 10 • p-Aminobenzoessäureethylester (2 Mol) N-propoxyliert
- p-Aminobenzoessäureglycerinester
- Salicylsäure-homomenthylester (Homosalate) (Neo Heliopan®HMS)
- Salicylsäure-2-ethylhexylester (Neo Heliopan®OS)
- Triethanolaminsalicylat
- 15 • 4-Isopropylbenzylsalicylat
- Anthranilsäurementhylester (Neo Heliopan®MA)
- Diisopropylzimtsäureethylester
- p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester (Neo Heliopan®AV)
- Diisopropylzimtsäuremethylester
- 20 • p-Methoxyzimtsäureisoamylester (Neo Heliopan®E 1000)
- p-Methoxyzimtsäure-diethanolaminsalz
- p-Methoxyzimtsäure-isopropylester
- 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Neo Heliopan®303)
- Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat
- 25 • 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure und Salze (Neo Heliopan®Hydro)
- 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat
- Terephthalyliden-dibornansulfonsäure und Salze (Mexoryl®SX)
- 4-t-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan (Avobenzon) / (Neo Heliopan®357)
- β-Imidazol-4(5)-acrylsäure (Urocaninsäure)
- 30 • 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon (Neo Heliopan®BB)

- 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure
- Dihydroxy-4-methoxybenzophenon
- 2,4-Dihydroxybenzophenon
- Tetrahydroxybenzophenon
- 5 • 2,2'-Dihydroxy-4,4'-dimethoxybenzophenon
- 2-Hydroxy-4-n-octoxybenzophenon
- 2-Hydroxy-4-methoxy-4'-methylbenzophenon
- 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze
- 3-(4'-Methylbenzyliden)-d,l-campher (Neo Heliopan®MBC)
- 10 • 3-Benzyliden-d,l-campher
- 4-Isopropyldibenzoylmethan
- 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin
- Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz (Neo Heliopan®AP)
- 2,2'-(1,4-Phenylen)-bis-(1H-benzimidazol-4,6-disulfonsäure), Mononatriumsalz
- 15 • N-[(2 und 4)-[2-(oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid-Polymer
- Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyl)-oxy)-disiloxyanyl)-propyl), (Mexoryl®XL)
- 4,4'-[(6-[4-(1,1-Dimethyl)-aminocarbonyl]-phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]-bis-(benzoesäure-2-ethylhexylester) (Uvasorb®HEB)
- 20 • 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), (Tinosorb®M)
- 2,4-bis-[4-(2-ethylhexyloxy)-2-hydroxyphenyl]-1,3,5-triazin
- Benzylidenmalonat-Polysiloxan (Parsol®SLX)
- Glyceryl-ethylhexanoat-dimethoxycinnamat
- 25 • Dinatrium-2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxy-5,5'-disulfo-benzophenon
- Dipropylenglykolsalicylat
- Natrium-hydroxymethoxybenzophenon-sulfonat
- 4,4',4-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester) (Uvinul®T150)

- 2,4-Bis-[[{4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, (Tinosorb®S)
- 2,4-Bis-[[{4-(3-sulfonato)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin-Natriumsalz
- 5 • 2,4-Bis-[[{3-(2-Propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(4-methoxy-phenyl)-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis-[[{4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-[4-(2-methoxyethyl-carbonyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis-[[{4-(3-(2-propyloxy)-2-hydroxy-propyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-[4-(2-ethylcarboxyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin
- 10 • 2,4-Bis-[[{4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(1-methyl-pyrrol-2-yl)-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis-[[{4-tris-(trimethylsiloxo-silylpropyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin
- 15 • 2,4-Bis-[[{4-(2'-Methylpropenyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin
- 2,4-Bis-[[{4-(1',1',1',3'5',5',5'-Heptamethylsiloxo-2'-methyl-propyloxy)-2-hydroxy}-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin

20 Besonders geeignete UV-Absorber sind:

- p-Aminobenzoesäure
- 3-(4'-Trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat
- Salicylsäure-homomenthylester (Neo Heliopan®HMS)
- 25 • 2-Hydroxy-4-methoxy-benzophenon (Neo Heliopan®BB)
- 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure (Neo Heliopan®Hydro)
- Terephthalyliden-dibornansulfonsäure und Salze (Mexoryl®SX)
- 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan (Neo Heliopan®357)
- 3-(4'-Sulfo)benzyliden-bornan-2-on und Salze
- 30 • 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat (Neo Heliopan®303)

- N-[(2 und 4)-[2-(oxoborn-3-yliden)methyl]benzyl]-acrylamid-Polymer
- p-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester (Neo Heliopan® AV)
- p-Aminobenzoesäure-ethylester (25 Mol) ethoxyliert
- p-Methoxyzimtsäure-isoamylester (Neo Heliopan® E1000)
- 5 • 2,4,6-Trianiino-(p-carbo-2'-ethylhexyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin (Uvinul® T150)
- Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyl)-oxy)-disiloxyanyl)-propyl), (Mexoryl® XL)
- 4,4'-[(6-[4-(1,1-Dimethyl)-aminocarbonyl]-phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)-diimino]-bis-(benzoesäure-2-ethylhexylester), (UvasorbHEB)
- 10 • 3-(4'-Methylbenzyliden)-d,l-campher (Neo Helipan® MBC)
- 3-Benzylidencampher
- Salicylsäure-2-ethylhexylester (Neo Helipan® OS)
- 4-Dimethylaminobenzoesäure-2-ethylhexylester (Padimate O)
- Hydroxy-4-methoxy-benzophenon-5-sulfonsäure und Na-Salz
- 15 • 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), (Tinosorb® M)
- Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz (Neo Heliopan® AP)
- 2,4-Bis-[(4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy)-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, (Tinosorb® S)
- 20 • Benzylidenmalonat-Polysiloxan (Parsol® SLX)
- Menthylantranilat (Neo Heliopan® MA)

Es kann auch von Vorteil sein, polymer-gebundene oder polymere UV-Absorber in Zubereitungen gemäß der vorliegenden Erfindung zu verwenden, insbesondere
 25 solche, wie sie in WO-A-92/20690 beschrieben werden. Ebenso ist die Kombination der erfindungsgemäßen Indanylidverbindungen mit feinteiligen anorganischen und organischen Pigmenten, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid und Eisenoxid bzw. Tinosorb® M, in Sonnenschutz- und Tagespflegeprodukten mit UV-Schutz möglich.

30 Die Aufzählung der genannten UV-Filter, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.

- Die Gesamtmenge aller (einfach und mehrfach sulfonierter) wasserlöslichen UV-Filtersubstanzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, beispielsweise an Phenylen-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz bzw. deren Salzen und/oder die entsprechende Disulfonsäure bzw. deren Salzen und/oder 2-Phenylbenzimidazol-5-sulfonsäure bzw. deren Salzen und/oder 2-Hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure bzw. deren Salzen und/oder 4-(2-Oxo-3-bornylidenmethyl)-benzolsulfonsäure bzw. deren Salzen und/oder 2-Methyl-5-(2-oxo-3-bornyliden-methyl)-benzolsulfonsäure bzw. deren Salzen und/oder Benzol-1,4-di-(2-oxo-3-bornylidenmethyl)-10-sulfonsäure bzw. deren Salzen, wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, falls die Gegenwart dieser Substanzen erwünscht ist.
- Die Gesamtmenge an öllöslichen UV-Filtersubstanzen in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, beispielsweise an 4,4',4''-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris-(2-ethylhexylester) und/oder 4-tert.-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan und/oder 4-Methylbenzylidencampher und/oder Octyldimethyl-p-Aminobenzoesäure und/oder Mexoryl®XL und/oder Uvasorb®HEB und/oder Tinosorb®S und/oder Benzophenon-3 und/oder Parsol®SLX und/oder Neo Heliopan®MA wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 6,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, falls die Gegenwart dieser Substanzen erwünscht ist.
- Die Gesamtmenge an 2-Ethylhexyl-p-methoxy-cinnamaten und/oder p-Methoxyzimtsäureisoamylester in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 7,5 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen, falls die Gegenwart dieser Substanzen erwünscht ist.

Die Gesamtmenge an Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird, falls die Gegenwart dieser Substanz erwünscht ist, vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

5

Die Gesamtmenge an einem oder mehreren Salicylsäurederivaten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 15,0 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 10,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen. Wenn Ethylhexylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 bis 5,0 Gew.-% zu wählen. Wenn Homomenthylsalicylat gewählt wird, ist es von Vorteil, dessen Gesamtmenge aus dem Bereich von 0,1 bis 10,0 Gew.-% zu wählen.

10

Die erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen eignen sich auch in besonderem Maße zur Photostabilisierung von UV-Absorbern mit geringer UV-Lichtstabilität. Insbesondere gelingt die Photostabilisierung der sehr lichtinstabilen Verbindungen der Dibenzoylmethane, z.B. tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan.

15

Eine weitere lichtstabile UV-Filterkombination wird erreicht durch Einsatz von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-% p-Methoxyzimtsäure-ethylhexylester oder -isoamylester mit 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% der Verbindung der Formel I, bevorzugt im Verhältnis 1:1.

20

Die Kombinationen von p-Methoxyzimtsäureestern und Dibenzoylmethanderivaten und Verbindungen der Formel I lassen sich lichtstabil formulieren durch Einsatz von z.B. 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% 4-tert.-Butyl-4'-methoxydibenzoylmethan, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 7,5 Gew.-% p-Methoxyzimtsäureethylhexyl- oder isoamylester und mindestens 0,2 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 6 Gew.-% der Verbindungen der Formel I, bevorzugt im Verhältnis 1 Teil Dibenzoylmethanderivat, 2 Teile p-Methoxyzimtsäureester und 2 Teile der erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen.

25

30

Vorteilhaft ist weiterhin zu dieser Dreierkombination einen oder weitere sehr photo-stabile UV-Absorber, wie z.B. Methylbenzylidencampher, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat, Octyltriazon, Uvasorb[®]HEB, Tinosorb[®]S, Tinosorb[®]M, 5 Ethylhexylsalicylat, Homomenthylsalicylat sowie Phenylbenzimidazolsulfonsäure oder Phenyl-bis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz, Mexoryl[®]SX, Mexoryl[®]XL oder Parsol[®]SLX hinzuzusetzen.

Weiterhin wird in kosmetischen Zubereitungen überraschenderweise durch die Ver-
10 wendung von Indanyliden-Derivaten der Formel I in Kombination mit anderen UV-
Filtern eine synergistische Erhöhung des Sonnenschutzfaktors erreicht. Beispiele für
eine synergistische Erhöhung des Sonnenschutzfaktors sind kosmetische Emul-
sionen, die sowohl eine Verbindung der Formel I als auch Ethylhexylmethoxy-
cinnamat oder Octocrylene, oder eine Kombination von Verbindung der Formel I mit
15 Ethylhexylmethoxycinnamat und 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure, oder Ethyl-
hexyl-methoxycinnamat und Methylbenzylidencampher, oder Ethylhexyl-methoxy-
cinnamat und 4-t-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan, oder Neo Heliopan[®] AP und
Ethyl-hexylmethoxycinnamat, oder eine Kombination von Verbindung der Formel I
mit Octocrylene, Methylbenzylidencampher und Zinkoxid enthalten. Ebenfalls
20 weisen Kombinationen von Verbindung der Formel I mit Dibenzoylmethanen,
Methyl-benzylidencampher, 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Neo Heliopan[®]AP,
Mexoryl[®] SX, Mexoryl[®]XL, Parsol[®]SLX, Tinosorb[®]S, Tinosorb[®]M, Uvinul[®]T150,
Uvasorb[®] HEB sowie mikrofeinen Pigmenten, Zinkoxid und Titandioxid,
synergistische Erhöhungen des Sonnenschutzfaktors auf. Die genannten UV-Filter-
25 Kombinationen sind beispielhaft angeführt und nicht auf die oben genannten
Kombinationen beschränkt zu verstehen. So können alle auf Seiten 8/9 bereits
genannten besonders geeigneten UV-Absorber sowie alle in den nachfolgenden
Veröffentlichungen zugelassenen UV-Filter mit Verbindungen der Formel I oder o.a.
Kombinationen, einzeln oder in beliebigen Mischungen, kombiniert eingesetzt
30 werden.

- USA: Food and Drug Administration (FDA). Veröffentlichung in Monographie für Sunscreen Drug Products for Over-The-Counter Human Use.
- 5 Europa: Richtlinie 76/768 EWG des Rates zur Angleichung der Rechtsvorschriften der Mitgliedsstaaten über kosmetische Mittel an den technischen Fortschritt. Veröffentlichungen im Official Journal of European Communities.
- 10 Japan: Veröffentlichung der Kosmetik-Richtlinie des Ministry of Health and Welfare (MHW).
- Deutschland: Veröffentlichung in der Verordnung über kosmetische Mittel gemäß dem Lebensmittel- und Bedarfsgegenstände-Gesetz (LMBG).
- 15 Australien: Registrierung durch Therapeutic Goods Administration (TGA) und Veröffentlichung im Australian Register of Therapeutic Goods (ARTG).
- 20 Üblicherweise werden durch diese Kombinationen eine synergistische Erhöhung des UV-Sonnenschutzfaktors erzielt.
- Die Kombination von Verbindungen der Formel I mit UV-A-Absorbern, besonders UV-A-II-Absorbern, ergibt einen umfassenden Schutz gegen die UV-A-Strahlung
- 25 (320-400 nm). Insbesondere eine Kombination von Verbindungen der Formel I mit Neo Heliopan® AP (UV-AII-Absorber) ist für eine breite UV-A-Schutzleistung zu nennen. Weitere UV-A-Filter, die in Kombination mit Verbindungen der Formel I allein oder in Kombination von Verbindungen der Formel I und Neo Heliopan® AP bevorzugt werden, sind Mexoryl® SX, Mexoryl® XL, Tinosorb® M Tinosorb® S,
- 30 Benzophenon-3, Benzophenon-4, Neo Heliopan® 357, Neo Heliopan® MA.

Für eine optimale Breitbandschutzleistung gegen UV-A- und UV-B-Strahlung sind vorgenannte Kombinationen mit allen UV-B-Filtern und Mischungen aus diesen Filtern zu kombinieren (vgl. Liste auf Seiten 6-9). Bevorzugt geeignet sind Neo Heliopan® AV, Neo Heliopan® E1000, Neo Heliopan® Hydro, Neo Heliopan® MBC, Neo Heliopan® 303, Neo Heliopan® OS, Neo Heliopan® HMS, Uvinul® T150, Uvasorb® HEB, Dimethylaminobenzoessäure-ethylhexylester.

Durch Kombination von Verbindungen der Formel I mit Neo Heliopan® AP und einem UV-B-Filter, z.B. Ethylhexylmethoxycinnamat oder UV-B-Filtergemischen sowie beschichteten oder unbeschichteten feindispersen Metalloxiden wie z.B. Zinkoxid, Titandioxid wird eine UV-Breitband-Schutzleistung mit einer kritischen Wellenlänge $\lambda_{\text{crit}} > 380 \text{ nm}$ erzielt (vgl. hierzu Diffey in *Int. J. Cosm. Science* 16, 47 (1994)).

Weiterhin lassen sich die erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen allein oder mit anderen UV-Absorbern, die für den Schutz technischer Produkte eingesetzt werden, kombinieren.

Beispiele solcher UV-Absorber sind Verbindungen aus der Reihe der Benzotriazole, Benzophenone, Triazine, Zimtsäureester sowie Oxalanilide.

Die erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen sind kristallin und müssen in kosmetischen Zubereitungen ausreichend gelöst werden, um das Problem der Rekristallisation nach längerer Lagerungszeit zu vermeiden. Eine ausreichende Menge der üblicherweise in kosmetischen Zubereitungen eingesetzten Ölkomponenten, flüssiger öllöslicher UV-Absorber oder Alkohole, z. B. Ethanol, Isopropanol oder 1-Butanol, ist zur Vermeidung der Rekristallisation erforderlich. Besonders bevorzugt ist der Einsatz folgender Ölkomponenten und/oder UV-Absorber zur Erzielung einer ausreichenden Löslichkeit von Verbindungen der erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen:

- Ethylhexylmethoxycinnamat, Isoamyl-methoxycinnamat, Octocrylen, Ethylhexylsalicylat, Homosalat, Menthylanthranilat, Padimate O, Diisopropyladipat, C₁₂₋₁₅-Alkyl-benzoat (Witconol TN), Butylenglykol-dicaprylat/-dicaprat (Miglyol 8810), Cocoglyceride (Myritol 331), Capryl/capr.-triglyceride (Miglyol 812), Cetearyl-isononanat (Cetiol SN), PVP/Hexadecen-Copolymer (Unimer U151), Adipinsäure-/Diethylenglykol/Isononansäure-Copolymer (Lexorez 100), Propylenglykoldicaprylat/ Dicaprat (Myritol PC), Hexyllaurat (Cetiol A), Dicaprylether (Cetiol OE), Diethylhexyl-naphthalat (Hallbrite®TQ), Butyloctylsalicylat (Hallbrite®BHB), Dibutyladipat (Cetiol B), Triethylcitrat (Hydagen CAT), Propylenglykol-dibenzoat (Finsolv PG 22), Tributylcitrat, Dioctylmalat (Ceraphyl 45), Dipropylenglykol-dibenzoat (Benzoflex 245), Acetyl-tributylcitrat (Citroflex A-4), Acetyl-triethylcitrat (Citroflex A-2). Die Aufzählung der genannten Öle, die im Sinne der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden können, soll selbstverständlich nicht limitierend sein.
- Die Einsatzmenge aller Ölkomponenten in kosmetischen Emulsionen mit Verbindungen der Formel I ist 0,5 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%. Alle genannten Ölkomponenten bzw. flüssigen öllöslichen UV-Filter sind ausgezeichnete Lösungsmittel für alle kristallinen öllöslichen UV-Absorber.
- Sehr nachteilig ist, wenn UV-Absorber auf Kleidungsstücken nicht mehr auswaschbare Flecken hinterlassen. Insbesondere ist von dem UV-A-Absorber tert.-Butylmethoxydibenzoylmethan bekannt, dass er nicht mehr auswaschbare Flecken auf Textilien erzeugt. Diesen Nachteil haben die erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen nicht, da eine Fleckenbildung auf Textilien sehr gut auswaschbar ist.
- Sonnenschutzprodukte sollen wasserfest sein, damit ein ausreichender UV-Schutz für den Anwender, insbesondere Kinder, beim Schwimmen oder Baden gewährleistet ist. Verbindungen der erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen erfüllen diese Anforderungen in besonderem Maße. In einer O/W-Emulsion mit 3 Gew.-% einer Verbindung der erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen wurden 97 % Substantivität des UV-Absorbers nach dem Waschen gemessen und in einer W/O-

Emulsion 95%. Weiterhin kann die Wasserfestigkeit von Sonnenschutzprodukten mit wasserlöslichen, einfach oder mehrfach sulfonierten UV-Filtern wie z.B. Neo Heliopan®AP, Mexoryl®SX, Benzophenon-4, Neo Heliopan®Hydro und den auf Seiten 6-9 aufgeführten öllöslichen UV-Absorbern durch Kombination mit Verbindungen der Formel I signifikant erhöht werden.

Es kann ferner von erheblichen Vorteil sein, die erfindungsgemäß genannten UV-Absorber mit chelatisierenden Substanzen, wie sie z.B. in EP-A 496 434, EP-A 313 305 und WO-94/04128 aufgeführt sind, oder mit Polyasparaginsäure und Ethylendiamintetramethyl-phosphonsäuresalzen zu kombinieren.

Kosmetische und dermatologische Formulierungen im Sinne der Erfindung enthalten einen oder mehrere übliche UV-A-, UV-B- und/oder Breitbandfilter als Einzelsubstanzen oder in beliebigen Gemischen untereinander, in der Lipidphase und/oder in der wässrigen Phase. Sie sind in jeglicher Hinsicht befriedigende Produkte, welche sich erstaunlicherweise durch eine hohe UV-A-Schutzleistung bzw. hohen Sonnenschutzfaktor auszeichnen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen UV-Absorber in Kombination mit herkömmlichen UV-Absorbern zur Verstärkung des Schutzes vor schädigender UV-Strahlung über das Maß des Schutzes, der bei Einsatz gleicher Mengen herkömmlicher oder der erfindungsgemäßen UV-Filter allein erzielt wird (synergistischer Effekt).

Die Gesamtmenge an UV-Filtersubstanzen (UV-A-, UV-B- und/ oder Breitbandfilter) in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen, sei es als Einzelsubstanz oder in beliebigen Gemischen untereinander, wird vorteilhaft aus dem Bereich 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 10,0 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 5,0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Erfindungsgemäße kosmetische und dermatologische Zubereitungen enthalten ferner vorteilhaft, wenngleich nicht zwingend, anorganische Pigmente auf Basis von feindispersen Metalloxiden und/oder anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Metallverbindungen, insbesondere der Oxide des Titans (TiO_2), Zinks (ZnO),
5 Eisens (z.B. Fe_2O_3), Zirkoniums (ZrO_2), Siliciums (SiO_2), Mangans (z.B. MnO), Aluminiums (Al_2O_3), Cers (z.B. Ce_2O_3), Mischoxiden der entsprechenden Metalle sowie Abmischungen aus solchen Oxiden. Diese Pigmente sind röntgenamorph oder nichtröntgenamorph. Besonders bevorzugt handelt es sich um Pigmente auf der Basis von TiO_2 .

10

Röntgenamorphe Oxidpigmente sind Metalloxide oder Halbmetalloxide, welche bei Röntgenbeugungsexperimenten keine oder keine erkenntliche Kristallstruktur erkennen lassen. Oftmals sind solche Pigmente durch Flammenreaktion erhältlich, beispielsweise dadurch, dass ein Metall- oder Halbmetallhalogenid mit Wasserstoff und
15 Luft (oder reinem Sauerstoff) in einer Flamme umgesetzt wird.

In kosmetischen, dermatologischen oder pharmazeutischen Formulierungen werden röntgenamorphe Oxidpigmente als Verdickungs- und Thixotropierungsmittel, Fließhilfsmittel zur Emulsions- und Dispersionsstabilisierung und als Trägersubstanz (beispielsweise zur Volumenerhöhung von feinteiligen Pulvern oder Pudern) eingesetzt.
20 Bekannte und in der kosmetischen oder dermatologischen Galenik oftmals verwendete röntgenamorphe Oxidpigmente sind beispielsweise hochreines Siliciumoxid. Bevorzugt werden hochreine, röntgenamorphe Siliciumdioxidpigmente mit einer Partikelgröße im Bereich von 5 bis 40 nm und einer aktiven Oberfläche (BET)
25 im Bereich von 50 bis 400 m^2/g , bevorzugt 150 bis 300 m^2/g , wobei die Partikel als kugelförmige Teilchen mit sehr einheitlicher Abmessung anzusehen sind. Makroskopisch sind die Siliciumdioxidpigmente als lockere, weiße Pulver erkenntlich. Siliciumdioxidpigmente werden im Handel unter dem Namen Aerosil® (CAS-Nr. 7631-85-9) oder Carb-O-Sil vertrieben

30

Vorteilhafte Aerosil®-Typen sind beispielsweise Aerosil®0X50, Aerosil®130, Aerosil®150, Aerosil®200, Aerosil®300, Aerosil®380, Aerosil®MQX 80, Aerosil®MOX 170, Aerosil®COK 84, Aerosil® R 202, Aerosil®R 805, Aerosil®R 812, Aerosil®R 972, Aerosil®R 974, Aerosil®R976.

5

Erfindungsgemäß enthalten kosmetische oder dermatologische Lichtschutzzubereitungen 0,1 bis 20 Gew.-%, vorteilhaft 0,5 bis 10 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% röntgenamorphe Oxidpigmente.

- 10 Die nicht-röntgenamorphen anorganischen Pigmente liegen erfindungsgemäß vorteilhaft in hydrophober Form vor, d.h., dass sie oberflächlich wasserabweisend behandelt sind. Diese Oberflächenbehandlung kann darin bestehen, dass die Pigmente nach an sich bekannten Verfahren mit einer dünnen hydrophoben Schicht versehen werden. Eines solcher Verfahren besteht beispielsweise darin, dass die hydrophobe
- 15 Oberflächenschicht nach einer Reaktion gemäß



- erzeugt wird. n und m sind dabei nach Belieben einzusetzende stöchiometrische
- 20 Parameter, R und R' die gewünschten organischen Reste. Beispielsweise in Analogie zu DE-A 33 14 742 dargestellte hydrophobisierte Pigmente sind von Vorteil.

- Beispielsweise seien TiO_2 -Pigmente genannt, wie sie unter der Handelsbezeichnung T805 von der Firma Degussa vertrieben werden. Bevorzugt sind auch $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ -
- 25 Mischoxide, wie sie beispielsweise unter der Handelsbezeichnung T817 ebenfalls von der Firma Degussa angeboten werden.

- Die Gesamtmenge an anorganischen Pigmenten, insbesondere hydrophoben anorganischen Mikropigmenten in den fertigen kosmetischen oder dermatologischen Zubereitungen wird vorteilhaft aus dem Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis
- 30

10,0, insbesondere 0.5 bis 6.0 Gew.-% gewählt, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitungen.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und/oder dermatologischen Formulierungen
5 können wie üblich zusammengesetzt sein und dem kosmetischen und/oder dermatologischen Sonnenschutz, ferner zur Behandlung, der Pflege und der Reinigung der Haut und/oder der Haare und als Schminkprodukt in der dekorativen Kosmetik dienen. Entsprechend können die erfindungsgemäßen Zubereitungen, je nach ihrem Aufbau, beispielsweise verwendet werden als Hautschutzcreme, Reinigungsmilch,
10 Sonnenschutzlotion, Nährcreme, Tages- oder Nachtcreme usw. Es ist gegebenenfalls möglich und vorteilhaft, die erfindungsgemäßen Zubereitungen als Grundlage für pharmazeutische Formulierungen zu verwenden. Bevorzugt sind insbesondere solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines Hautpflege- bzw. Schminkproduktes vorliegen. Typische Ausgestaltungen sind Cremes,
15 Gele, Lotionen, alkoholische und wäßrig/alkoholische Lösungen, Emulsionen oder Stiftpräparate. Diese Mittel können ferner als weitere Hilfs- und Zusatzstoffe milde Tenside, Co-Emulgatoren, Überfettungsmittel, Perlglanzwachse, Konsistenzgeber, Verdickungsmittel, Polymere, Siliconverbindungen, Fette, Wachse, Stabilisatoren, biogene Wirkstoffe, Deowirkstoffe, Antischuppenmittel, Filmbildner, Quellmittel,
20 Hydrotrope, Konservierungsmittel, Insektenrepellentien, Bräunungsmittel, künstliche Selbstbräunungsmittel (z.B. Dihydroxyaceton), Solubilisatoren, Parfümöle, Farbstoffe, keimhemmende Mittel und dergleichen enthalten.

Zur Anwendung werden die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen
25 Zubereitungen in der für Kosmetika üblichen Weise auf die Haut und/oder die Haare in ausreichender Menge aufgebracht.

Besonders bevorzugt sind solche kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen, die in der Form eines kosmetischen Mittels zum Schutz von Haut und Haaren vorliegen. Vorteilhaft können diese zusätzlich zu erfindungsgemäß verwendeten UV-A,
30

UV-B- und/oder Breitbandfiltern mindestens ein anorganisches Pigment, bevorzugt ein anorganisches Mikropigment, enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen und dermatologischen Zubereitungen können
5 kosmetische Hilfsstoffe enthalten, wie sie üblicherweise in solchen Zubereitungen
verwendet werden, z.B. Konservierungsmittel, Bakterizide, Parfüme, Substanzen
zum Verhindern des Schäumens, Farbstoffe, Pigmente, die eine färbende Wirkung
haben, Verdickungsmittel, anfeuchtende und/oder feuchthaltende Substanzen, Fette,
Öle, Wachse oder andere übliche Bestandteile einer kosmetischen oder dermatolo-
10 gischen Formulierung wie Alkohole, Polyole, Polymere, Schaumstabilisatoren,
Elektrolyte, organische Lösungsmittel oder Silikonderivate. Als nicht ionische
Emulgatoren bzw. Dispergatoren kommen in Frage die Gruppe, die gebildet wird von
Polyglyceryl-2-dipolyhydroxystearate (Dehymuls®PGPH), Polyglyceryl-3-diiso-
stearate (Lameform®TGI), Polyglyceryl-4-isostearate (Isolan®GI 34), Polyglyceryl-3-
15 oleate, Diisostearyl-Polyglyceryl-3-diisostearate (Isolan®PDI), Polyglyceryl-3-
methylglucose distearate (Tegö Carey®450), Polyglyceryl-3-beeswax (Cera
Bellina®), Polyglyceryl-4-caprate (Polyglycerol caprate T2010/90), Polyglyceryl-3-
cetylether (Chimexane®NL), Polyglyceryl-3-distearate (Cremophor®GS 32),
Polyglyceryl-2-stearate (Hostacerin®DGMS) und Polyglyceryl-polyricineoleate
20 (Admul®WOL 1403) sowie deren Gemischen.

Die jeweils einzusetzenden Mengen an kosmetischen oder dermatologischen Hilfs-
und Trägerstoffen und Parfüm können in Abhängigkeit von der Art des jeweiligen
Produktes vom Fachmann durch einfaches Ausprobieren leicht ermittelt werden.

25 Ein zusätzlicher Gehalt an Antioxidantien ist im allgemeinen bevorzugt. Erfindungs-
gemäß können als günstige Antioxidantien alle für kosmetische und/oder dermato-
logische Anwendungen geeigneten oder gebräuchlichen Antioxidantien verwendet
werden.

30

Vorteilhaft werden die Antioxidantien gewählt aus der Gruppe bestehend aus Aminosäuren (z.B. Glycin, Histidin, Tyrosin, Tryptophan) und deren Derivate, Imidazole (z.B. Urocaninsäure) und deren Derivate, Peptide wie D,L-Carnosin, D-Carnosin, L-Carnosin und deren Derivate (z.B. Anserin), Carotinoide, Carotine (z.B. α -Carotin, β -Carotin, Lycopin) und deren Derivate, Chlorogensäure und deren Derivate, Liponsäure und deren Derivate (z.B. Dihydroliponsäure), Aurothioglucose, Propylthiouracil und andere Thiole (z.B. Thioredoxin, Glutathion, Cystein, Cystin, Cystamin und deren Glycosyl-, N-Acetyl-, Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Amyl-, Butyl- und Lauryl-, Palmitoyl-, Oleyl-, γ -Linoleyl-, Cholesteryl- und Glycerylester) sowie deren Salze, Dilaurylthiodipropionat, Distearylthiodipropionat, Thiodipropionsäure und deren Derivate (Ester, Ether, Peptide, Lipide, Nukleotide, Nukleoside und Salze) sowie Sulfoximinverbindungen (z.B. Buthioninsulfoximine, Homocysteinsulfoximin, Buthioninsulfone, Penta-, Hexa-, Heptathioninsulfoximin) in sehr geringen verträglichen Dosierungen (z.B. pmol bis μ mol/kg), ferner (Metall)-Chelatoren (z.B. α -Hydroxyfettsäuren, Palmitinsäure, Phytinsäure, Lactoferrin), α -Hydroxysäuren (z.B. Citronensäure, Milchsäure, Apfelsäure), Huminsäure, Gallensäure, Gallenextrakte, Bilirubin, Biliverdin, EDTA, EGTA und deren Derivate, ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate (z.B. γ -Linolensäure, Linolsäure, Ölsäure), Folsäure und deren Derivate, Ubichinon und Ubichinol und deren Derivate, Vitamin C und Derivate (z.B. Ascorbylpalmitat, Mg-Ascorbylphosphat, Ascorbylacetat), Tocopherole und Derivate (z.B. Vitamin-E-acetat), Vitamin A und Derivate (Vitamin-A-palmitat) sowie Koniferylbenzoat des Benzoeharztes, Rutinsäure und deren Derivate, α -Glycosylrutin, Ferulasäure, Furfurylidenglucitol, Carnosin, Butylhydroxytoluol, Butylhydroxyanisol, Nordihydroguajakharzsäure, Nordihydroguajaretsäure, Trihydroxybutyrophenon, Harnsäure und deren Derivate, Mannose und deren Derivate, Zink und dessen Derivate (z.B. ZnO, ZnSO₄), Selen und dessen Derivate (z.B. Selenmethionin), Stilbene und deren Derivate (z.B. Stilbenoxid, trans-Stilbenoxid) und die erfindungsgemäß geeigneten Derivate (Salze, Ester, Ether, Zucker, Nukleotide, Nukleoside, Peptide und Lipide) dieser genannten Wirkstoffe.

Die Menge der vorgenannten Antioxidantien (eine oder mehrere Verbindungen) in den Zubereitungen beträgt vorzugsweise 0,001 bis 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zubereitung.

5

Sofern Vitamin E und/oder dessen Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

10

Sofern Vitamin A, bzw. Vitamin-A-Derivate, bzw. Carotine bzw. deren Derivate das oder die Antioxidantien darstellen, ist vorteilhaft, deren jeweilige Konzentrationen aus dem Bereich von 0,001 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formulierung, zu wählen.

15

Die Lipidphase kann vorteilhaft gewählt werden aus folgender Substanzgruppe:

- Mineralöle, Mineralwachse;
- Öle, wie Triglyceride der Caprin- oder der Caprylsäure, ferner natürlicher Öle wie z.B. Rizinusöl;
- Fette, Wachse und andere natürliche und synthetische Fettkörper, vorzugsweise Ester von Fettsäuren mit Alkoholen niedriger C-Zahl, z.B. mit Isopropanol, Propylenglykol oder Glycerin, oder Ester von Fettalkoholen mit Alkansäuren niedriger C-Zahl oder mit Fettsäuren;
- Alkylbenzoate;
- Silikonöle wie Dimethylpolysiloxan, Diethylpolysiloxan, Diphenylpolysiloxan sowie Mischformen daraus.

20

25

30

Die Ölphasen der Emulsionen, Oleogele bzw. Hydrodispersionen oder Lipodispersionen im Sinne der vorliegenden Erfindung werden vorteilhaft gewählt aus der Gruppe der Ester aus gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen

einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen, aus der Gruppe der Ester aus aromatischen Carbonsäuren und gesättigten und/oder ungesättigten, verzweigten und/oder unverzweigten Alkoholen einer Kettenlänge von 3 bis 30 C-Atomen. Solche Esteröle können dann vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe

5 Isopropylmyristat, -palmitat, -stearat, -oleat, n-Butylstearat, n-Hexyllaurat, n-Decyloleat, Isooctylstearat, Iso-nonylstearat, Isononylisononanat, 2-Ethylhexylpalmitat, Ethylhexyllaurat, 2-Hexyl-decylstearat, 2-Octyldodecylpalmitat, Oleyloleat, Oleylerucat, Erucyloleat sowie synthetische, halbsynthetische und natürliche Gemische solcher Ester, zB. Jojobaöl.

10

Ferner kann die Ölphase vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der verzweigten und unverzweigten Kohlenwasserstoffe und -wachse, der Siliconöle, der Dialkyl-ether, der Gruppe der gesättigten oder ungesättigten, verzweigten oder unverzweigten Alkohole, sowie der Fettsäuretriglyceride, namentlich der Triglycerinester gesättigter

15 und/oder ungesättigter, verzweigter und/oder unverzweigter Alkancarbonsäuren einer Kettenlänge von 8 bis 24, insbesondere 12 bis 18 C-Atomen. Die Fettsäuretriglyceride können beispielsweise vorteilhaft gewählt werden aus der Gruppe der synthetischen, halbsynthetischen und natürlichen Öle, z.B. Olivenöl, Sonnenblumenöl, Sojaöl, Erdnußöl, Rapsöl, Mandelöl, Palmöl, Kokosöl, Palmkernöl und dergleichen

20 mehr.

Auch beliebige Abmischungen solcher Öl- und Wachskomponenten sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung einzusetzen. Es kann auch gegebenenfalls vorteilhaft sein, Wachse, beispielsweise Cetylpalmitat, als alleinige Lipidkomponente

25 der Ölphase einzusetzen.

Vorteilhaft wird die Ölphase gewählt aus der Gruppe 2-Ethylhexylisostearat, Octyldodecanol, Isotridecylisononanoat, Isoeicosan, 2-Ethylhexylcocoat, C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, Capryl-Caprinsäure-triglycerid, Dicaprylether.

30

Besonders vorteilhaft sind Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und 2-Ethylhexylisostearat, Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat und Isotridecylisononanoat sowie Mischungen aus C₁₂₋₁₅-Alkylbenzoat, 2-Ethylhexylisostearat und Isotridecylisononanoat.

5

Vorteilhaft kann die Ölphase ferner einen Gehalt an cyclischen oder linearen Silikonölen aufweisen oder vollständig aus solchen Ölen bestehen, wobei allerdings bevorzugt wird, außer dem Silikonöl oder Silikonölen einen zusätzlichen Gehalt an anderen Ölphasenkomponenten zu verwenden.

10

Vorteilhaft wird Cyclomethicon (Octamethylcyclotetrasiloxan) als erfindungsgemäß zu verwendendes Silikonöl eingesetzt. Aber auch andere Silikonöle sind vorteilhaft im Sinne der vorliegenden Erfindung zu verwenden, beispielsweise Hexamethylcyclotrisiloxan, Polydimethylsiloxan, Poly(methylphenylsiloxan).

15

Besonders vorteilhaft sind ferner Mischungen aus Cyclomethicon und Isotridecylisononanoat, aus Cyclomethicon und 2-Ethylhexylisostearat.

20

Die wässrige Phase der erfindungsgemäßen Zubereitungen enthält gegebenenfalls vorteilhaft Alkohole, Diole oder Polyole (Niederalkyl), sowie deren Ether, vorzugsweise Ethanol, Isopropanol, Propylenglykol, Glycerin, Ethylenglykol-monoethyl- oder monobutylether, Propylenglykolmonomethyl-, -monoethyl- oder monobutylether, Diethylenglykolmonomethyl- oder -monoethylether und analoge Produkte, ferner Alkohole (Niederalkyl), z.B. Ethanol, 1,2-Propandiol, Glycerin sowie insbesondere ein oder mehrere Verdickungsmittel, welches oder welche vorteilhaft gewählt werden können aus der Gruppe Siliciumdioxid, Aluminiumsilikate, Polysaccharide bzw. deren Derivate, z.B. Hyaluronsäure, Xanthangummi, Hydroxypropylmethylcellulose, besonders vorteilhaft aus der Gruppe der Polyacrylate, bevorzugt ein Polyacrylat aus der Gruppe der sogenannten Carbopole, beispielsweise Carbopole der Typen 980, 981, 1382, 2984, 5984, jeweils einzeln oder in Kombination.

30

Eine umfassende Beschreibung der in kosmetischen Mitteln eingesetzten Roh- und Wirkstoffe ist in DE-A 199 19 630 dargestellt.

- 5 Es war nicht vorauszusehen, dass die erfindungsgemäßen Indanylidenverbindungen im Vergleich zu den aus der EP-A 823 418 bekannten Verbindungen eine herausragende Auswahl darstellen.

Beispiele:**Photostabilität**

Im folgenden werden beispielhaft Vergleichsmessungen zwischen den Verbindungen der Kategorie A und den Verbindungen der Kategorie B sowie die Kombination mit anderen marktüblichen UV-Filtern wie OMC (= Octylmethoxycinnamat) oder BMDM (= tert.-Butyl-methoxy-dibenzoylmethan) angeführt. Die Substanzen der Kategorie B zeigen den Fortschritt gegenüber den Substanzen der Kategorie A. Die Bestrahlung wurde in einem Suntester der Firma Heraeus mit einer Bestrahlungsstärke von 765 W/m² (bez. auf Globalsensor) durchgeführt. Die Werte geben die Konzentrations-abnahme der UV-Filter in Prozent nach Bestrahlung (Dosis in J/cm²) wieder.

15 **Formulierung nach Rezepturbeispiel 1**

Verbindung	A1	A2	B1	B2	B3
72 J/cm ²	10%	1%	2%	1%	1%
144 J/cm ²	13%	6%	3%	2%	2%

Tab.1

Formulierung nach Rezepturbeispiel 12

Kombination	A1	OMC	A2	OMC	B1	OMC	B2	OMC	B3	OMC
72 J/cm ²	22%	27%	14%	7%	2%	12%	6%	11%	6%	11%
144 J/cm ²	37%	35%	26%	12%	3%	19%	6%	13%	6%	13%

Tab.2

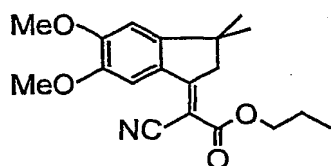
20

Formulierung nach Rezeptur*Vergleich
ohne A oder B**Beispiel 12**Beispiel 4
ohne OMC**Beispiel 4*

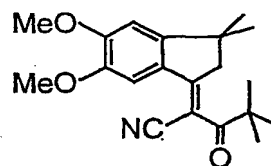
Kombination	OMC	BMDM	B3	OMC	B3	BMDM	B3	OMC	BMDM
72 J/cm ²	48%	68%	6%	11%	2%	5%	3%	17%	35%
144 J/cm ²	59%	85%	6%	13%	3%	13%	5%	26%	54%

Tab.3

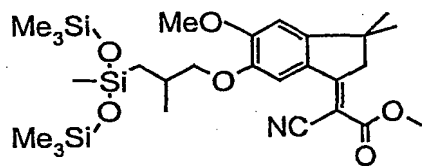
Verbindungen in Tabelle 1-3:



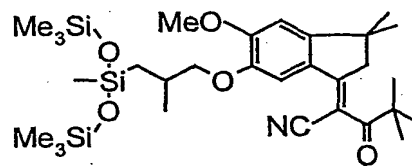
A1



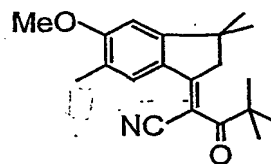
B1



A2



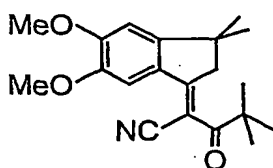
B2



B3

Beispiel 1

2-(5,6-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril

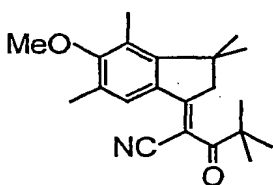


5

44 g (0,2 mol) 5,6-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-indanon, 25 g (0,2 mol) Pivaloylacetonitril, 32 g Propionsäure und 17 g Ammoniumacetat werden in 80 g Xylol gemischt und auf 120°C 7 Stunden erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur und Waschen
10 der organischen Phase wird das Xylol abdestilliert und das verbleibende Rohprodukt in Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 50 % der Theorie; $E^{1/1}$ 730 (λ_{\max} 373 nm).

Beispiel 2

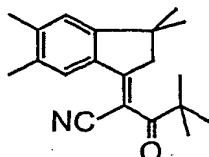
15 2-(5-Methoxy-3,3,4,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril



20 Es wurde analog zu Beispiel 1 ausgehend von 5-Methoxy-3,3,4,6-tetramethyl-1-indanon vorgegangen. Ausbeute: 50 % der Theorie; $E^{1/1}$ 588 (λ_{\max} 340 nm).

Beispiel 3

2-(3,3,5,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril

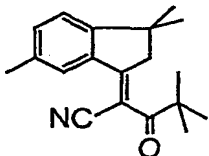


5

Es wurde analog zu Beispiel 1 ausgehend von 3,3,5,6-tetramethyl-1-indanon vorgegangen. Ausbeute: 55 % der Theorie; $E^{1/1}$ 630 (λ_{\max} 342 nm).

Beispiel 4

2-(3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril



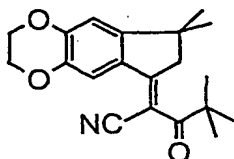
15

Es wurde analog zu Beispiel 1 ausgehend von 3,3,6-trimethyl-1-indanon vorgegangen. Ausbeute: 45 % der Theorie; $E^{1/1}$ 528/505 (λ_{\max} 335/316 nm).

Beispiel 5

2-(5,6-Ethylendioxo-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäure-nitril

5



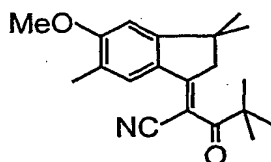
Es wurde analog zu Beispiel 1 ausgehend von 5,6-Ethylendioxo-3,3-dimethyl-1-indanon vorgegangen. Ausbeute: 55 % der Theorie; $E^{1/1}$ 640 (λ_{\max} 369 nm).

10

Beispiel 6

2-(5-Methoxy-3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril

15

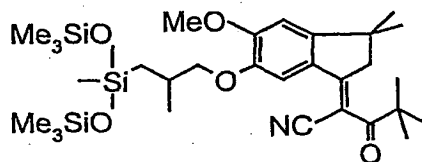


Es wurde analog zu Beispiel 1 ausgehend von 5-Methoxy-3,3,6-trimethyl-1-indanon vorgegangen. Ausbeute: 60 % der Theorie; $E^{1/1}$ 850 (λ_{\max} 359 nm).

Beispiel 7

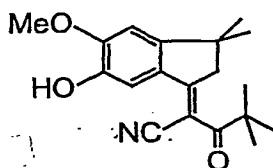
2-[(5-Methoxy-3,3-dimethyl-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethyl-silyloxy)-disiloxanyl)-propyl)-indanylidene)]-4,4-dimethyl-3-oxo-pentan-säurenitril

5



- a) 2-(5-Methoxy-3,3-dimethyl-6-hydroxy-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentan-säurenitril

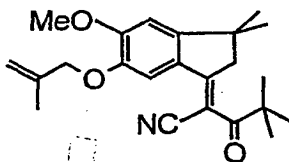
10



5-Methoxy-3,3-dimethyl-6-hydroxy-1-indanon wird nach dem Beispiel 1 umgesetzt. Ausbeute: 50% d.Th.

15

- b) 2-(5-Methoxy-3,3-dimethyl-6-(2-methyl-propenyloxy)-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril



20

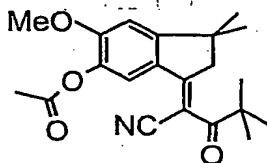
136 g (0,43 mol) der Verbindung unter a) werden zusammen mit 95 g Kaliumcarbonat in 470 g N-Methylpyrrolidinon gegeben, auf 70°C erhitzt und innerhalb von 30 min mit 42 g (0,46 mol) Methallylchlorid versetzt. Man erhitzt noch 3 h bei 70°C,

kühlt ab auf Raumtemperatur und extrahiert das Produkt mit Essigester. Ausbeute: 45% d.Th.

90g (130 mmol) der Verbindung unter b), 29g (130 mmol) 1,1,1,3,5,5,5-Heptamethyltrisiloxan werden in Gegenwart katalytischer Mengen Divinyl-tetramethyl-Platin-Komplex in 90g Toluol und Stickstoffatmosphäre 20h auf 80°C gehalten. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand über ein Kugelrohr destilliert. Man erhält 50g (70% d. Th.) des gewünschten Produktes als gelbes Öl; $E^{1/1}$ 400 (λ_{\max} 373 nm).

Beispiel 8

2-(6-Acetoxy-3,3-dimethyl-5-methoxy-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril



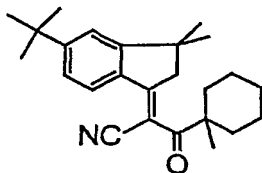
54 g (0,17 mol) der Verbindung unter a) werden mit 13 g (0,17 mol) Acetylchlorid in N-Methylpyrrolidinon bei 40°C innerhalb 5h umgesetzt. Ausbeute: 98 % d.Th.

$E^{1/1}$ 420/280 (λ_{\max} 355/302 nm).

Beispiel 9

2-(3,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-1-indanylidene)-3-(1'-methylcyclohexyl)-3-oxo-propionsäurenitril

5



3,3-Dimethyl-5-tert.-butyl-1-indanon werden mit 3-(1'-Methylcyclohexyl)-3-oxo-propionsäurenitril analog zu Beispiel 1 umgesetzt.

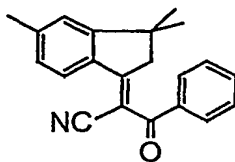
10

Ausbeute: 40 % d.Th.

$E^{1/1}$ 580 (λ_{\max} 355 nm).

Beispiel 10

2-(3,3,5-Trimethyl-1-indanylidene)-3-phenyl-3-oxo-propionsäurenitril



5

3,3,5-Trimethyl-1-indanon werden mit Benzoylacetonitril analog zu Beispiel 1 umgesetzt.

Ausbeute: 50 % d.Th.

10 $E^{1/1}_{600} (\lambda_{\max} 350 \text{ nm})$.

Rezepturbeispiel 1

Sonnenschutz Soft Creme (O/W), in-vitro SPF 3, wasserfest

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Crodafos MCA	Cetyl Phosphate	1.50
	Cutina MD	Glyceryl Stearate	2.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetate	0.50
	Lanette 16	Cetyl Alcohol	1.00
	Tegosoft TN	C 12-15 Alkyl Benzoate	24.00
	Prisorine 3505	Isostearic Acid	1.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		3.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	59.60
	EDETA B fl.	Tetrasodium EDTA	0.20
	Glycerin, 99%	Glycerin	3.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Carbopol ETD 2050	Carbomer	0.20
C	Natronlauge, 10 % aq.	Sodium Hydroxide	2.70
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Rohstoffe ohne Carbopol einwiegen. Carbopol mit Ultra Turrax eindispersieren. Auf ca. 85°C erhitzen. B zu A geben.

- 5 Teil C: Sofort zu A/B geben und anschließend heiß homogenisieren (Ultra Turrax).
Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil D: Zugeben und verrühren.

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolet Transmittance Analyzer)	3
Boots Star Rating	4
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	385
UV-Filter Substantivität nach Wässerung	97 %

10

Rezepturbeispiel 2

Sonnenschutzlotion (O/W), in-vitro SPF 20

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Crodafos MCA	Cetyl Phosphate	1.50
	Cutina MD	Glyceryl Stearate	2.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetate	0.50
	Lanette 16	Cetyl Alcohol	1.00
	Tegosoft TN	C 12-15 Alkyl Benzoate	10.60
	Prisorine 3505	Isostearic Acid	1.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
	Neo Heliopan® AV	Ethyl Hexyl Methoxycinnamate	5.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	55.07
	EDETA B fl.	Tetrasodium EDTA	0.20
	Glycerin, 99%	Glycerin	3.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Carbopol ETD 2050	Carbomer	0.20

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
C	Natronlauge, 10 % aq.	Sodium Hydroxide	3.30
	Neo Heliopan® Hydro, 15% ige Lösung neutralisiert mit NaOH	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	13.33
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Rohstoffe ohne Carbopol einwiegen. Carbopol mit Ultra Turrax eindis-
5 perieren. Auf ca. 85°C erhitzen. B zu A geben.

Teil C: Sofort zu A/B geben und anschließend heiß homogenisieren (Ultra Turrax).

Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil D: Zugabe und verrühren.

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolett Transmittance Analyzer)	20
Boots Star Rating	2
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	378

10

Rezepturbeispiel 3

Sonnenschutzmilch (O/W), in-vitro SPF 6

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Tegin M	Glyceryl Stearate	2.50
	Tagat S	PEG-30 Glyceryl Stearate	1.95
	Lanette O	Cetearyl Alcohol	2.20
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Miglyol 8810	Butylene Glycol Dicaprylate/ Caprate	12.00
	Tegosoft TN	C12 – C15 Alkylbenzoate	8.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethyl-paraben (and) Propylparaben	0.15
	UV-Absorber gemäß Formel I		5.00

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	43.90
	EDETA BD	Disodium EDETA	0.10
	1,2-Propylenglykol	Propylene Glycol	2.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.30
C	Wasser, dest.	Water (Aqua)	19.00
	Carbopol 2050	Carbomer	0.40
	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.70
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf 80-85°C erhitzen.

5 Teil B: Auf 80-85°C erhitzen, unter Rühren Teil B zu Teil A geben.

Teil C: Carbopol in das Wasser eindispersieren und unter Rühren mit NaOH neutralisieren.

Teil C bei ca. 60°C unter Rühren zugeben. Auf RT abkühlen lassen.

Teil D: Zugeben und verrühren.

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolet Transmittance Analyzer)	6
Boots Star Rating	4
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	385

Rezepturbeispiel 4

Sonnenschutzlotion (O/W), in-vitro SPF 21

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Tegin M	Glyceryl Stearate	2.50
	Tagat S	PEG-30 Glyceryl Stearate	1.95
	Lanette O	Cetearyl Alcohol	2.20
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Miglyol 8810	Butylene Glycol Dicaprylate / Caprate	12.00
	Tegosoft TN	C12 - C15 Alkylbenzoate	8.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.20
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	5.00
	Neo Heliopan® 357	Butyl Methoxydibenzoylmethane	1.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	39.35
	EDETA BD	Disodium EDETA	0.10
	1,2-Propylenglykol	Propylene Glycol	2.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.30
	Vitamin C	Ascorbic Acid	0.10
C	Wasser, dest.	Water (Aqua)	20.00
	Carbopol 2050	Carbomer	0.40
	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.70
D			
	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

5

Teil A: Auf 80-85°C erhitzen.

Teil B: Auf 80-85°C erhitzen, unter Rühren Teil B zu Teil A geben.

Teil C: Carbopol in das Wasser eindispersieren und unter Rühren mit NaOH neutralisieren.

10

Teil C bei ca. 60°C unter Rühren zugeben. Auf RT abkühlen lassen.

Teil D: Zugeben und verrühren.

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolet Transmittance Analyzer)	21
Boots Star Rating	3
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	379

Rezepturbeispiel 5

Sonnenschutzlotion (O/W), in-vitro SPF 11

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Eumulgin VL 75	Lauryl Glucoside (and) Polyglyceryl-2- Dipolyhydroxystearate (and) Glycerin	3.00
	Tegosoft TN	C12-25 Alkyl Benzoate	20.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	UV-Absorber gemäß Formel I		3.00
	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.20
	Neo Heliopan® 303	Octocrylene	5.00
	Carbopol 2984	Carbomer	0.35
	Pemulen TR-1	Acrylates/C10-30 Alkylacrylate Crosspolymer	0.15
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	60.50
	EDETA BD	Disodium EDTA	0.10
	Glycerin, 99%	Glycerin	5.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
C			
	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.20

5

Herstellungsverfahren

Teil A: UV-Absorber gemäß Formel 1 in den Ölen bzw flüssigen UV-Filtern lösen (Erwärmen bis ca. 70°C). Abkühlen lassen auf ca. 30°C, restliche Bestandteile außer Carbopol und Pemulen zufügen und bei Raumtemperatur mischen (ca. 5 Minuten rühren). Carbopol und Pemulen einrühren.

10

Teil B: Solbrole unter Erwärmen in Phenoxyethanol lösen. Mit Wasser und Glycerin mischen, unter Rühren zu Teil A geben. Ca. 60 Minuten rühren.

Teil C: Zu A/B geben, mit dem Ultra Turrax homogenisieren.

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolet Transmittance Analyzer)	11
Boots Star Rating	4
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	382

5

Rezepturbeispiel 6

Sonnenschutzcreme (W/O), in-vitro SPF 4, wasserfest

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Dehymuls PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	5.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Permulin 3220	Ozokerite	0.50
	Zinkstearat	Zinc Stearate	0.50
	Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate	25.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		5.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	57.90
	EDETA BD	Disodium EDTA	0.10
	Glycerin, 99%	Glycerin	4.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Magnesiumsulfat	Magnesium Sulfate	0.50

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Auf ca. 85°C erhitzen (ohne Zinkoxid; Zinkoxid mit dem Ultra Turrax eindispersieren).

5

B zu A geben.

Unter Rühren abkühlen lassen, anschließend homogenisieren .

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolet Transmittance Analyzer)	4
Boots Star Rating	4
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	384
UV-Filter Substantivität nach Wässerung	95 %

Rezepturbeispiel 7

10

Sonnenschutz Softcreme (W/O) , in-vitro SPF 40

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Dehymuls PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	5.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Permulin 3220	Ozokerite	0.50
	Zinkstearat	Zinc Stearate	0.50
	Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate	10.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
	Neo Heliopan® 303	Octocrylene	5.00
	Neo Heliopan® MBC	4-Methylbenzylidene Camphor	3.00
	Zinkoxid neutral H&R	Zinc Oxide	5.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	62.90
	EDETA BD	Disodium EDTA	0.10
	Glycerin, 99%	Glycerin	4.00
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Magnesiumsulfat	Magnesium Sulfate	0.50
C	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.20

Herstellungsverfahren

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Auf ca. 85°C erhitzen (ohne Zinkoxid; Zinkoxid mit dem Ultra Turrax ein-
dispergieren).

5

B zu A geben.

Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil C: Zugeben und anschließend homogenisieren

in-vitro SPF (Labsphere Ultraviolet Transmittance Analyzer)	40
Boots Star Rating	3
Broad Spectrum Rating (Diffey)	4
Kritische Wellenlänge (90% Absorption bei λ in nm)	379

Rezepturbeispiel 8**Sonnenschutzmilch (W/O)**

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Dehymuls PGPH	Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate	3.00
	Bienenwachs 8100	Beeswax	1.00
	Monomuls 90-0-18	Glyceryl Oleate	1.00
	Zinkstearat	Zinc stearate	1.00
	Cetiol SN	Cetearyl Isononanoate	5.00
	Cetiol OE	Dicaprylyl Ether	5.00
	Tegosoft TN	C12-15 Alkyl Benzoate	4.00
	Copherol 1250	Tocopherylacetat	0.50
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
	Neo Heliopan® OS	Ethylhexyl Salicylate	5.00
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	7.50
	UV-Absorber gemäß Formel I		1.50
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	44.10
	Trilon BD	Disodium EDTA	0.10
	Glycerin, 99%	Glycerin	5.00
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Neo Heliopan® AP 10%ige Lösung neutralisiert mit NaOH	Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetrasulfonate	15.00
C	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30
	Bisabolol	Bisabolol	0.10

Herstellungsverfahren

5

Teil A: Auf ca. 85°C erhitzen.

Teil B: Auf ca. 85°C erhitzen. B zu A geben. Unter Rühren abkühlen lassen.

Teil C: Zugabe und anschließend homogenisieren.

Rezepturbeispiel 9**Tagespflegecreme mit UV-Schutz**

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Emulgade PL 68/50	Cetearyl Glycoside (and) Cetearyl Alcohol	4.50
	Cetiol PGL	Hexyldecanol (and) Hexyldecyl Laurate	8.00
	Myritol 331	Cocoglycerides	8.00
	Copherol 1250	Tocopheryl Acetat	0.50
	Neo Heliopan® E1000	Isoamyl-p- Methoxycinnamate	2.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
B	Wasser, dest	Water (Aqua)	45.40
	Glycerin	Glycerin	3.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.50
C	Wasser, dest	Water (Aqua)	25.00
	Carbopol ETD 2050	Carbomer	0.20
	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	0.60
D	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

5 Teil A: Auf 80°C erhitzen.

Teil B: Auf 80°C erhitzen. Unter Rühren zu Teil A geben.

Teil C: Carbopol in Wasser dispergieren und mit Natronlauge neutralisieren. Bei ca. 55°C zu Teil A/B geben.

Teil D: Bei RT zugeben und homogenisieren.

Rezepturbeispiel 10**Sonnenschutzspray**

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Wasser, dem.	Water (Aqua)	69.50
	Glycerin, 99%	Glycerin	4.00
	1,3-Butylenglykol	Butylene Glycol	5.00
	D-Panthenol	Panthenol	0.50
	Lara Care A-200	Galactoarabinan	0.25
B	Baysiloneöl M 10	Dimethicone	1.00
	Edeta BD	Disodium EDTA	0.10
	Copherol 1250	Tocopheryl Acetate	0.50
	Cetiol OE	Dicaprylyl Ether	3.00
	Neo Heliopan® HMS	Homosalate	5.00
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	6.00
	Neo Heliopan® 357	Butyl Methoxydibenzoylmethane	1.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
	Alpha Bisabolol nat. H&R	Bisabolol	0.10
	Pemulen TR-2	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolymer	0.25
C	Phenoxyethanol	Phenoxyethanol	0.70
	Solbrol M	Methylparaben	0.20
	Solbrol P	Propylparaben	0.10
D	NaOH, 10 %ig	Sodium Hydroxide	0.60
E	Parfümöl	Fragrance (Parfum)	0.20

Herstellungsverfahren

- 5 Teil A: Lara Care A-200 unter Rühren in den anderen Bestandteilen von Teil A lösen.
- Teil B: Alle Rohstoffe (ohne Pemulen) einwiegen und die kristallinen Substanzen unter Erwärmen lösen. Pemulen eindispersieren. Teil B zu Teil A geben und 1 Minute homogenisieren.
- Teil C+D zugeben und nochmals 1-2 Minuten mit dem Ultra Turrax homogenisieren.

Rezepturbeispiel 11**Sonnenschutz Hydrodispersionsgel (Balm)**

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Wasser, dest.	Water (Aqua)	74.90
	Carbopol 1342	Acrylates/C10-30 Alkyl Acrylate Crosspolomer	1.00
	Triethanolamine	Triethanolamine	1.20
B	Neo Heliopan® Hydro, 30%ige Lösung neutralisiert mit TEA	Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid	10.00
C	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
	Isopropylmyristat	Isopropyl Myristate	4.00
	Baysilone Öl PK 20	Phenyl Trimethicone	3.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.50
	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30
	Bisabolol nat H&R	Bisabolol	0.10

Herstellungsverfahren

- 5 Teil A: Carbopol in Wasser dispergieren und mit Natronlauge neutralisieren.
- Teil B: Unter Rühren zu Teil A geben.
- Teil C: Kristalline Bestandteile unter Erwärmen (max. 40°C) in den anderen Rohstoffen von Teil C lösen und zu Teil A/B geben. Gut verrühren und anschließend homogenisieren (Homozenta)

Rezepturbeispiel 12**Hair Conditioner mit UV-Filtern**

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Emulgade 1000 NI	Cetearyl Alcohol (and) Ceteareth-20	2.00
	Lanette 16	Cetyl Alcohol	1.00
	Neo Heliopan® AV	2 -Ethylhexyl Methoxycinnamate	3.00
	UV-Absorber gemäß Formel I		1.00
B	Wasser, dest	Water (Aqua)	91.70
	Edeta BD	Disodium EDTA	0.10
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.40
	Dehyquart A-CA	Cetrimonium Chloride	0.20
	NaOH, 1%ig	Sodium Hydroxide	0.30
C	Parfümöl	Parfum (Fragrance)	0.30

Herstellungsverfahren

- 5 Teil A: Auf 80°C erhitzen.
- Teil B: Auf 80°C erhitzen. Unter Rühren zu Teil A geben.
- Teil C: Bei 40°C zugeben und auf RT abkühlen.

Rezepturbeispiel 13**Sonnenschutzlotion (O/W)**

Teil	Rohstoffe	INCI Bezeichnung	% (Gew.)
A	Tegin M	Glyceryl Stearate	2.50
	Tagat S	PEG-30 Glyceryl Stearate	1.95
	Lanette O	Cetearyl Alcohol	2.20
	Hallbrite TQ	Diethylhexylnaphthalate	7,00
	Cetiol B	Dibutyl Adipate	5,00
	Tegosoft TN	C12 - C15 Alkylbenzoate	4.00
	Myritol PC	Propylene Glycol Dicaprylate/Dicaprate	4.00
	Phenonip	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethyl-paraben (and) Propylparaben	0.15
	UV-Absorber gemäß Formel I		2.00
	Neo Heliopan® AV	Ethylhexyl Methoxycinnamate	5.00
B	Wasser, dest.	Water (Aqua)	42,80
	1,2-Propylenglykol	Propylene Glycol	2.00
	Phenonip.	Phenoxyethanol (and) Methylparaben (and) Butylparaben (and) Ethylparaben (and) Propylparaben	0.30
C	Wasser, dest.	Water (Aqua)	19.00
	Carbopol 2050	Carbomer	0.40
	NaOH, 10%ig	Sodium Hydroxide	1.70

Herstellungsverfahren

5

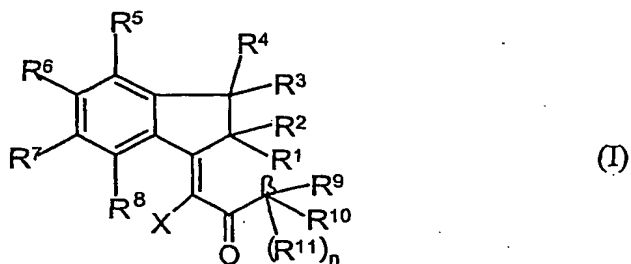
Teil A: Auf 80-85°C erhitzen.

Teil B: Auf 80-85°C erhitzen, unter Rühren Teil B zu Teil A geben.

Teil C: Carbopol in das Wasser eindispersieren und unter Rühren mit NaOH neutralisieren. Teil C bei ca. 60°C unter Rühren zugeben.

Patentansprüche

1. Indanylidenverbindungen der Formel



5 worin

10 R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, dass auch zwei Substituenten an benachbarten C-Atomen zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylengruppe bedeuten können;

15 weiterhin unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Alkyl, in der mindestens eine Methylen-gruppe durch Sauerstoff, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀-Alkynyl oder einer Gruppe S ersetzt sein kann, bedeuten können,

wobei S eine Silan-, eine Oligosiloxan- oder eine Polysiloxan-Gruppe sein kann;

20 R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy, C₅-C₁₀-Cycloalkoxy, Hydroxy, Acetoxy, Acetamino, Carboxy, Carbalkoxy oder Carbamoyl bedeuten,

25 zusätzlich zwei Substituenten von R⁵ bis R⁸ an benachbarten C-Atomen zusammen einen 5-7-gliedrigen Ring bilden können, der bis zu drei Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff enthält,

wobei die Ringatome durch exocyclisch doppelt gebundenen Sauerstoff (Ketogruppe) substituiert sein können,

weiterhin im Fall von Alkoxy unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Alkyl, in der mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀ Alkinyl oder einer Gruppe S ersetzt sein kann, bedeuten können,

wobei S eine Silan-, eine Oligosiloxan- oder eine Polysiloxan-Gruppe sein kann;

X für Cyano, CON(R)₂ oder CO₂R, wobei R für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl steht;

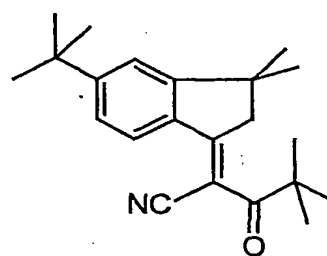
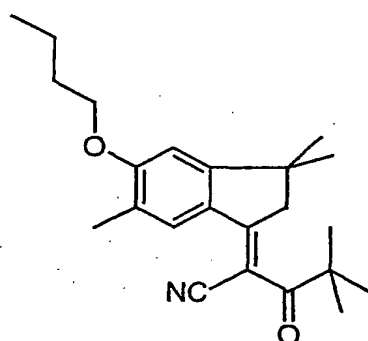
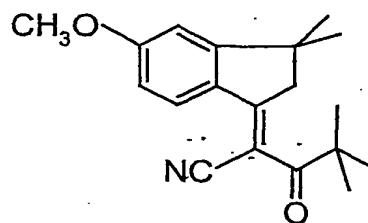
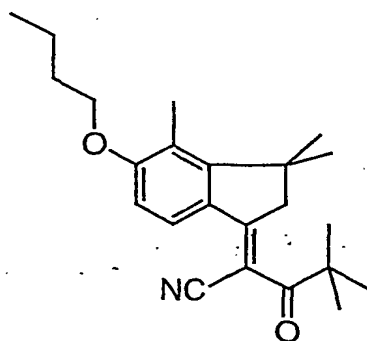
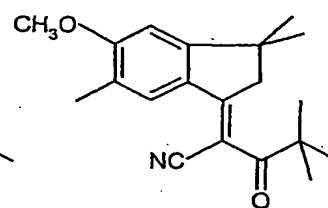
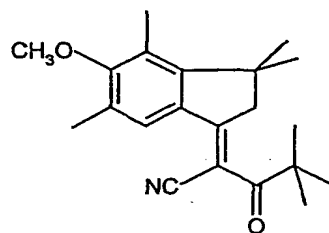
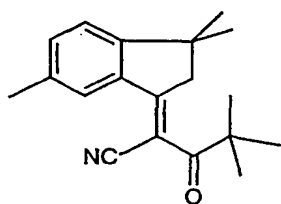
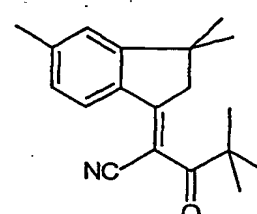
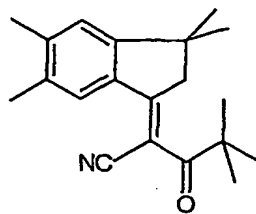
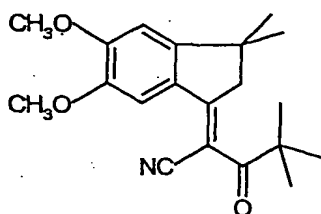
n für 1 oder 0 steht;

R⁹ bis R¹¹ im Fall von n=1 Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten können,

zusätzlich zwei Substituenten von R⁹ bis R¹¹ gemeinsam mit dem β-Atom einen 3-7-gliedrigen Ring, der bis zu drei Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff enthalten kann, bilden können,

weiterhin im Fall von n=0 R⁹ und R¹⁰ gemeinsam mit dem β-Atom einen Aryl oder Heteroaryl-Rest bedeuten.

2. Indanylidenverbindungen nach Anspruch 1 der Formel



5

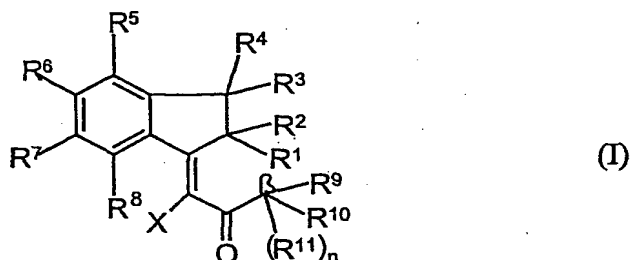
10

3. 2-(5,6-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5-Methoxy-3,3,4,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(3,3,5,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5,6-Ethylenedioxy-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5-Methoxy-3,3,6-trimethyl-1-indanyli-

den)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-[(5-Methoxy-3,3-dimethyl-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethyl-silyloxy)-disiloxanyl)-propyl)-indanylidene)]-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril und 2-(6-Acetoxy-3,3-dimethyl-5-methoxy-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentan-säurenitril.

5

4. Kosmetische Mittel zum Schutz von Haut und Haaren enthaltend Indanylideneverbindungen der Formel



10

worin

R¹ bis R⁴ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl bedeuten, mit der Maßgabe, dass auch zwei Substituenten an benachbarten C-Atomen zusammen eine gegebenenfalls substituierte C₁-C₄-Alkylengruppe bedeuten können;

15

weiterhin unabhängig voneinander C₂-C₂₀-Alkyl, in der mindestens eine Methylen-gruppe durch Sauerstoff, C₃-C₂₀-Alkenyl, C₃-C₂₀-Alkynyl oder einer Gruppe S ersetzt sein kann, bedeuten können,

20

wobei S eine Silan-, eine Oligosiloxan- oder eine Polysiloxan-Gruppe sein kann;

25

R⁵ bis R⁸ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy, C₅-C₁₀-Cycloalkoxy, Hydroxy, Acetoxy, Acetamino, Carboxy, Carbalkoxy oder Carbamoyl bedeuten,

zusätzlich zwei Substituenten von R^5 bis R^8 an benachbarten C-Atomen zusammen einen 5-7-gliedrigen Ring bilden können, der bis zu drei Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff enthält, wobei die Ringatome durch exocyclisch doppelt gebundenen Sauerstoff (Ketogruppe) substituiert sein können,

weiterhin im Fall von Alkoxy unabhängig voneinander C_2 - C_{20} -Alkyl, in der mindestens eine Methylengruppe durch Sauerstoff, C_3 - C_{20} -Alkenyl, C_3 - C_{20} Alkynyl oder einer Gruppe S ersetzt sein kann, bedeuten können,

wobei S eine Silan-, eine Oligosiloxan- oder eine Polysiloxan-Gruppe sein kann;

X für Cyano, $CON(R)_2$ oder CO_2R , wobei R für Wasserstoff oder C_1 - C_8 -Alkyl steht;

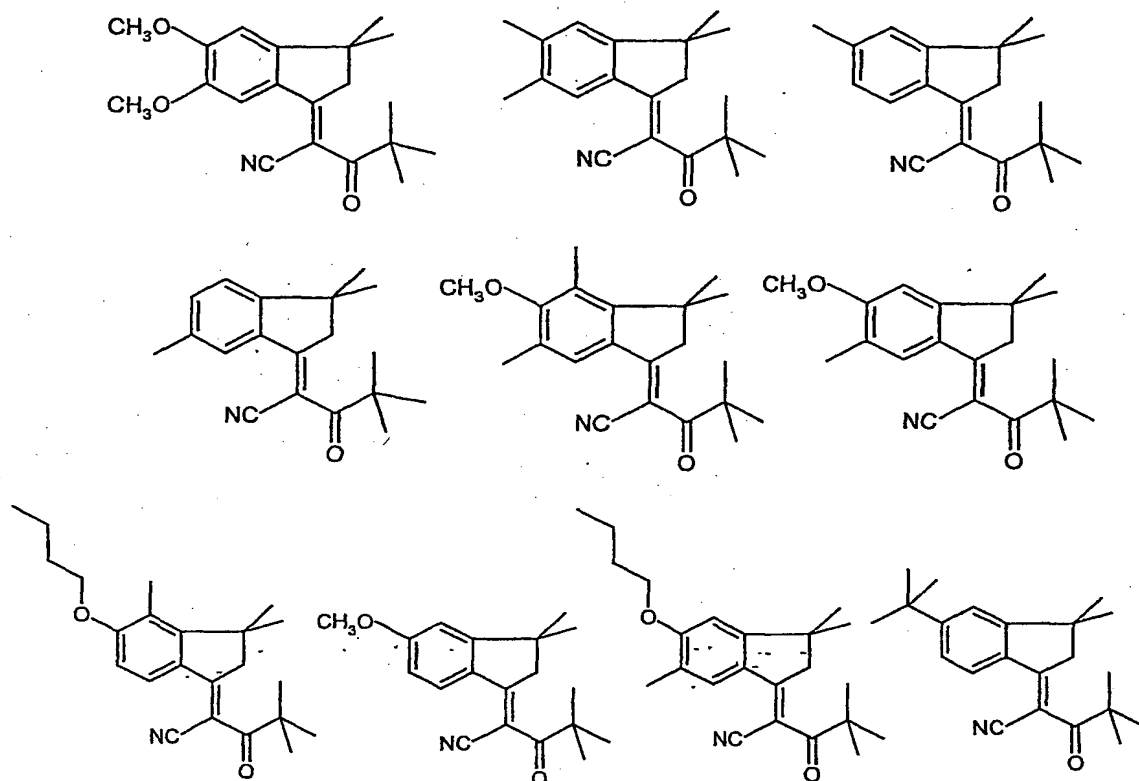
n für 1 oder 0 steht;

R^9 bis R^{11} im Fall von $n=1$ Wasserstoff, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkyl, Aryl oder Heteroaryl bedeuten können,

zusätzlich zwei Substituenten von R^9 bis R^{11} gemeinsam mit dem β -Atom einen 3-7-gliedrigen Ring, der bis zu drei Heteroatome, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff enthalten kann, bilden können,

weiterhin im Fall von $n=0$ R^9 und R^{10} gemeinsam mit dem β -Atom einen Aryl oder Heteroaryl-Rest bedeuten.

5. Kosmetische Mittel zum Schutz von Haut und Haaren nach Anspruch 4, enthaltend



5

6. Kosmetische Mittel zum Schutz von Haut und Haaren nach Anspruch 4, enthaltend 2-(5,6-Dimethoxy-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5-Methoxy-3,3,4,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(3,3,5,6-tetramethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5,6-Ethylendioxy-3,3-dimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-(5-Methoxy-3,3,6-trimethyl-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril, 2-[(5-Methoxy-3,3-dimethyl-(2-methyl-3-(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethyl-silyloxy)-disiloxanyl)-propyl)-indanylidene)]-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril oder 2-(6-Acetoxy-3,3-dimethyl-5-methoxy-1-indanylidene)-4,4-dimethyl-3-oxo-pentansäurenitril.

10

15

- 5
7. Verwendung von Indanylidenverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als UV-Absorber in kosmetischen Mitteln zum Schutz für Haut und/oder der Haare gegen UV-Strahlung.
8. Verwendung von Indanylidenverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als UV-Absorber in Kombination mit UV-Absorbern des Typs Methoxycinnamat-Derivate oder des Typs Dibenzoylmethan-Derivate.
- 10 9. Verwendung von Indanylidenverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Photostabilisierung von UV-Absorbern des Typs Dibenzoylmethan-Derivate und Methoxycinnamate.
- 15 10. Verwendung von Indanylidenverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 als UV-Absorber in Kombination mit einen oder mehreren UV-A-, UV-B- und/oder Breitbandfiltern als Einzelsubstanzen oder in Gemischen untereinander, in der Lipidphase und/oder in der wässrigen Phase.
- 20 11. Verwendung von Indanylidenverbindungen nach den Ansprüchen 1 bis 3 zur Photostabilisierung von Kombinationen von UV-Absorbern des Typs der Methoxycinnamat-Derivate mit Dibenzoylmethan-Derivaten.
- 25 12. Kosmetische Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie außerdem mindestens ein Bräunungs- und/oder künstliches Selbstbräunungsmittel für die Haut enthalten.
- 30 13. Kosmetische Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I einen oder mehrere weitere UV-Absorber enthalten.

14. Kosmetische Mittel nach Anspruch 4 , dadurch gekennzeichnet, daß sie neben den erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I einen oder mehrere weitere UV-Absorber aus der Reihe Ethylhexylmethoxycinnamat, 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, 2-Phenylbenzimidazolsulfonsäure, Methylbenzylidencampher, 4-t-Butyl-4'-methoxy-dibenzoylmethan, Phenylenbis-benzimidazol-tetrasulfonsäure-dinatriumsalz, Terephthalyliden-dibornansulfonsäure und Salze, Phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-6-(2-methyl-3(1,3,3,3-tetramethyl-1-(trimethylsilyl)-oxy)-disiloxyanyl)-propyl), Benzylidenmalonat-Polysiloxan, 2,2'-Methylen-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-1,1,3,3-tetramethylbutyl)-phenol), 2,4-Bis-[(4-(2-Ethyl-hexyloxy-2-hydroxy)-phenyl)-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazin, 4,4',4-(1,3,5-Triazin-2,4,6-triyltriimino)-tris-benzoesäure-tris(2-ethylhexylester), 4,4'-[(6-[4-(1,1-Dimethyl)-aminocarbonyl)-phenylamino]-1,3,5-triazin-2,4-diyl)diimino]-bis-(benzoesäure-2-ethylhexylester), Zinkoxid und Titandioxid enthalten.
15. Kosmetische Mittel nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere UV-Absorber und zusätzlich umhüllte oder nicht umhüllte Pigmente oder Nanopigmente von Metalloxiden enthalten.
16. Kosmetische Mittel nach Anspruch 4 , dadurch gekennzeichnet, dass sie weitere UV-Absorber und zusätzlich feinteilige Pigmente enthalten, so dass daraus eine UV-Breitbandschutzleistung mit einer kritischen Wellenlänge $\lambda_{\text{crit}} > 380 \text{ nm}$ resultiert.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

P 01/12516

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C255/40 C07D319/18 C07F7/08 G03C1/815 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D C07F G03C A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 823 418 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 11 February 1998 (1998-02-11) cited in the application the whole document	1-16
X	WO 00 14172 A (MICHAELIS STEPHAN ;WOMELSDORF HERMANN JENS (DE); BERNETH HORST (DE) 16 March 2000 (2000-03-16) siehe Seite 60 Beispiel 1-9: "Gelbfilter" claim 1 -/-	1-3



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 February 2002

Date of mailing of the international search report

05/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Goetz, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 01/12516

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHIA CCHIO, UGO ET AL: "Novel approach to the ring-opening of 4-isoxazolines: one-pot synthesis of .alpha., .beta.-enones" retrieved from STN Database accession no. 116:128741 CA XP002190251 siehe RN:139286-80-9 'Marker: 00055! abstract & TETRAHEDRON (1992), 48(1), 123-32 ,</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

P 01/12516

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0823418	A	11-02-1998	DE 19631863 A1	12-02-1998
			AU 738152 B2	13-09-2001
			AU 3244797 A	12-02-1998
			CA 2212256 A1	07-02-1998
			EP 0823418 A2	11-02-1998
			JP 10077220 A	24-03-1998
			US 6153175 A	28-11-2000
			US 5965066 A	12-10-1999
WO 0014172	A	16-03-2000	DE 19840938 A1	09-03-2000
			DE 19920360 A1	11-01-2001
			AU 5855299 A	27-03-2000
			WO 0014172 A1	16-03-2000
			EP 1114117 A1	11-07-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12516

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C255/40 C07D319/18 C07F7/08 G03C1/815 A61K7/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D C07F G03C A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
------------	--	--------------------

A	EP 0 823 418 A (HAARMANN & REIMER GMBH) 11. Februar 1998 (1998-02-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
---	--	------

X	WO 00 14172 A (MICHAELIS STEPHAN ; WOMELSDORF HERMANN JENS (DE); BERNETH HORST (DE) 16. März 2000 (2000-03-16) siehe Seite 60 Beispiel 1-9: "Gelbfilter" Anspruch 1	1-3
---	---	-----

-/-

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14. Februar 2002

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

05/03/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Goetz, G

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESICHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE CA 'Online! CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE, COLUMBUS, OHIO, US; CHIACCHIO, UGO ET AL: "Novel approach to the ring-opening of 4-isoxazolines: one-pot synthesis of .alpha.,.beta.-enones" retrieved from STN Database accession no. 116:128741 CA XP002190251 siehe RN:139286-80-9 'Marker: 00055! Zusammenfassung & TETRAHEDRON (1992), 48(1), 123-32 ,</p> <p>-----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

tionales Aktenzeichen

PCT/EP 01/12516

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 0823418	A	11-02-1998	DE	19631863 A1		12-02-1998
			AU	738152 B2		13-09-2001
			AU	3244797 A		12-02-1998
			CA	2212256 A1		07-02-1998
			EP	0823418 A2		11-02-1998
			JP	10077220 A		24-03-1998
			US	6153175 A		28-11-2000
			US	5965066 A		12-10-1999
WO 0014172	A	16-03-2000	DE	19840938 A1		09-03-2000
			DE	19920360 A1		11-01-2001
			AU	5855299 A		27-03-2000
			WO	0014172 A1		16-03-2000
			EP	1114117 A1		11-07-2001